

INTERFACEAMENTO DE UM CROMATÓGRAFO A GÁS A UM MICROCOMPUTADOR: UM EXPERIMENTO DIDÁTICO

Claudimir Lucio do Lago

Depto. de Química Fundamental - Instituto de Química - USP - Caixa Postal 20780 - CEP 14098 - São Paulo - SP

Recebido em 31/7/92; cópia revisada em 1/12/92

A simple gas chromatography interfacing experiment is described, where an inexpensive A/D converter and software for the data acquisition and treatment were developed. The converter has 2 input ranges (1:10) with resolution of 1 in 450 and the time of conversion is 18.8ms. The software allows noise filtration and automatic peak detection.

Keywords: A/D converter, gas chromatography, software.

INTRODUÇÃO

A utilização de sistemas informatizados em instrumentação analítica é uma tendência atual e irreversível. De balanças analíticas a espectrofotômetros IV com transformada de Fourier, os profissionais químicos têm se adaptado a utilização dos mais diversos e sofisticados equipamentos. Apesar deste fato, se observa que pouco ou nada a respeito do processo de informatização em química é levado ao conhecimento dos alunos de graduação. Em geral, o único contato com informática é através de um curso de um semestre onde são dados os primeiros passos em programação.

O conhecimento dos princípios físicos e químicos das várias técnicas é muito importante, mas ao desprezar o processo moderno de controle e aquisição de dados, estamos contribuindo para a sua mistificação - o que é incompatível com a ciência. Não se pretende aqui um aprofundamento nas causas do problema, mas sem dúvida, dois fatores são consideráveis: a formação do docente e a indisponibilidade de verbas para atualização dos laboratórios.

Quanto à primeira causa, não cabe, no espaço deste artigo, material suficiente para sua solução. Existem várias publicações na área de computação e eletrônica em diversos níveis que podem auxiliar o docente. Como sugestão, pode ser citado a obra de Malcolm-Lawes¹, que é abrangente e de nível acessível.

O objetivo deste trabalho é contribuir para a disseminação do conhecimento das técnicas de hardware e software para aquisição e tratamento de dados de instrumentos analíticos. Isto a um custo que permita que o experimento seja implementado sem dificuldades.

Trata-se de uma interface Analógica/Digital (A/D) do tipo rampa simples projetada para ser adaptada a entrada do joystick ou game port de qualquer microcomputador totalmente compatível com o IBM PC - preferivelmente, AT - e um cromatógrafo a gás.

Este projeto foi desenvolvido tendo as seguintes premissas:

- Simplicidade: por se tratar provavelmente do primeiro contato com o assunto, é importante que o processo seja o mais transparente possível.
- Portabilidade: como nem sempre é possível dispor de um microcomputador exclusivo para um laboratório de graduação, a interface deveria ser de fácil instalação e remoção.
- Baixo custo: como já demonstrado em outra oportunidade², é um desafio extra conviver com a falta de verbas.

EQUIPAMENTOS E COMPONENTES UTILIZADOS

Microcomputador compatível com o IBM AT 286, com clock de 16MHz, 1MByte de RAM, disco rígido de 40MByte, dois acionadores de 5 1/4" e monitor CGA. Compilador Turbo Pascal 6.0 da Borland Inc. e sistema operacional DOS 5.0.

Cromatógrafo modelo CG20 da Instrumentos Científicos CG, com coluna empacotada com fase estacionária SF-96 e 20% em Crom P de 3 metros de comprimento, operando a 85°C e detector de condutividade térmica, a 130°C. Foi utilizado como gás de arraste, hidrogênio com vazão de 30 ml/min.

A lista de componentes utilizados na montagem da interface é dada no apêndice 1.

Para a análise, foram utilizados metanol e etanol P.A. e amostras de álcool combustível (etanol, metanol e gasolina) de vários postos de gasolina da cidade de São Paulo.

IMPLEMENTAÇÃO DO CONVERSOR A/D

A figura 1 mostra o diagrama simplificado da interface do joystick. Esta permite a entrada de dois tipos de sinais: digitais para os botões de disparo e analógicos para posição em duas dimensões da alavanca de comando.

As entradas digitais estão normalmente em nível alto graças aos resistores pull-up e os capacitores em paralelo com as entradas filtram os sinais.

A entrada analógica nada mais é que um monoestável cuja constante de tempo pode ser ajustada externamente através de um potenciômetro. O processo de aquisição de um dado é o seguinte: O capacitor é descarregado quando o programa aplica um sinal alto na base do transistor NPN; ao voltar ao estado de alta impedância, o transistor permite que o capacitor se carregue através do conjunto resistor e potenciômetro em série; o monoestável, que estava em nível lógico alto após a descarga, muda para baixo quando o nível de tensão ultrapassar um determinado limiar; durante o período de carga, o programa acompanha a saída do monoestável, incrementando uma variável enquanto não ocorre a transição. Desta forma há uma relação entre o valor da variável - medida indireta de tempo - e o valor da resistência do potenciômetro - que determina a constante de tempo do monoestável.

Este simples conversor A/D permite ao microcomputador trabalhar com dispositivos resistivos e, a princípio, qualquer sensor cuja resistência varie entre 0 e 200kΩ pode ser acoplado nesta entrada.

Na prática, porém, este conversor é de uso limitado, pois sensores deste tipo apresentam variações pequenas de resis-

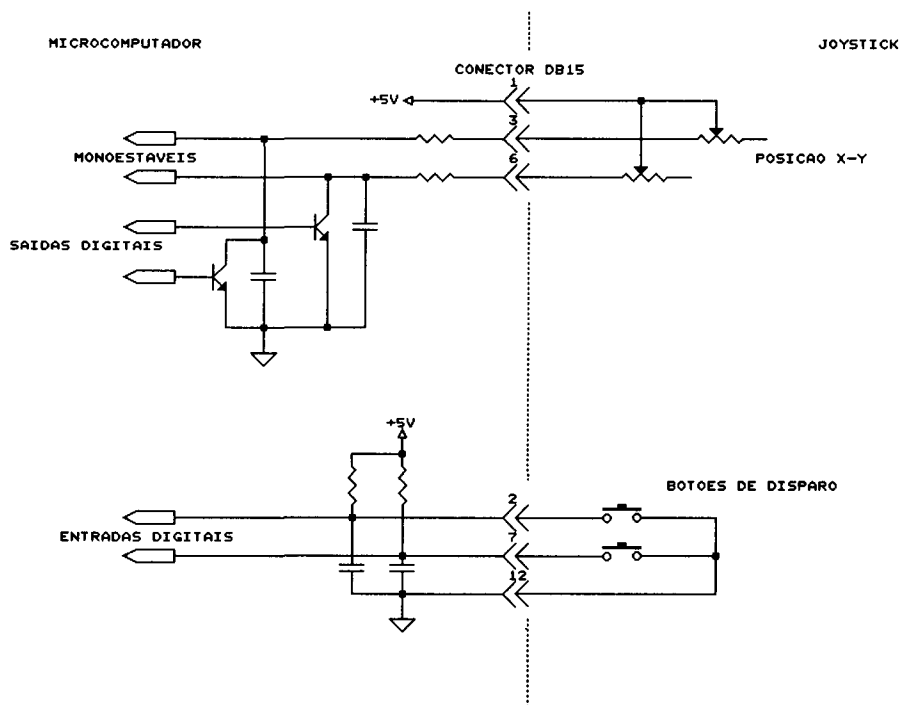


Figura 1. Diagrama eletrônico simplificado do joystick.

tência como sinal e é mais freqüente se encontrar, em um laboratório químico, sinais na forma de corrente ou tensão. Um conversor A/D capaz de traduzir estes sinais são mais versáteis, mesmo porque até as medidas de resistência podem ser feitas indiretamente.

Apesar da existência deste conversor A/D resistivo - disponível em qualquer microcomputador compatível com o IBM PC -, foi necessário desenvolver o conversor mostrado na figura 2. Este se acopla ao conector do joystick, porém utiliza os sinais de entrada e saída de modo bastante diferente.

O conversor é do tipo rampa simples, onde o amplificador operacional U1B, em configuração de integrador, gera a rampa que é comparada em U1C e U1D com o sinal de entrada amplificado por U1A. Para inicializar a rampa é utilizado o mesmo transistor que descarrega o capacitor do monoestável. Isto é feito através do comando da chave CMOS U2A ligado ao pino 3 do conector DB15. A rampa gerada é dividida por um fator de aproximadamente 10 através de R5 e R6, o que permite ao comparador U1D a detecção de sinais 10 vezes menos intensos que em U1C. A saída dos comparadores controlam as chaves CMOS U2B e U2C que substituem os interruptores de pressão do joystick.

A figura 3 permite uma melhor visualização do processo de conversão. A relação entre as inclinações das rampas é aproximadamente 10. Assim, para um mesmo valor de tensão de entrada V_i , os comparadores permanecerão em estado lógico baixo durante tempos com a mesma relação das rampas.

Assim como no caso do monoestável, a subrotina de aquisição deve incrementar uma variável enquanto acompanha a saída dos comparadores. Agora há uma relação direta entre contagem, tempo do pulso e tensão de entrada.

O valor do fundo de escala digital pode ser escolhido através da seleção dos resistores R1, R2 e R3 em conjunto com C1. Embora seja possível também selecionar outros valores para R9 e R10 para este fim, estes componentes devem ser determinados em função do sinal de entrada, que neste caso varia entre 0 e -10mV. Outro fator importante na determinação do fundo de escala digital é a freqüência de trabalho do

processador: microcomputadores a 16MHz fazem, no mesmo intervalo de tempo, um maior número de incrementos na variável contadora que outros a 8MHz.

A subrotina de aquisição lê a porta de E/S 201 hexadecimal armazenando os valores em um vetor, que é posteriormente varrido, fazendo-se neste momento a contagem do período em que os comparadores estiveram ativos. Este procedimento embora dispendioso - pois continua lendo os comparadores mesmo após o término do pulso - tem a vantagem de manter o tempo de conversão constante. Para os componentes sugeridos e o microcomputador utilizado, o fundo de escala é 450 e o tempo de conversão é de aproximadamente 18,8ms. A subrotina de aquisição em Turbo Pascal é apresentada no apêndice 2.

Para o funcionamento do circuito é necessário uma fonte de alimentação de -5V. O microcomputador possui uma fonte como esta, porém não está disponível no conector do joystick. Assim, optou-se por uma solução externa, para manter a filosofia de não interferir no interior do equipamento. Para esta finalidade pode ser utilizado a fonte mostrada na figura 4 ou outra qualquer com saída próxima deste valor. Ainda existe a possibilidade de substituir esta fonte por um conjunto de pilhas. É importante notar que, devido ao circuito integrado CD4053, o limite seguro de tensão é de -10V.

INTERFACEAMENTO DO CROMATÓGRAFO

O ganho do amplificador de entrada da interface foi ajustado para converter sinais entre 0 e -10mV, permitindo que esta fosse acoplada em paralelo com o registrador do próprio cromatógrafo.

O programa de aquisição ADCROMAT permite a visualização das duas escalas simultaneamente no monitor em tempo real. Cada ponto na tela corresponde a uma média de 8 leituras do conversor A/D e os valores das duas escalas são armazenados em dois vetores de 16380 posições. Para o microcomputador utilizado, isto representa um máximo de 41 minutos por cromatograma.

Se for desejado o cromatograma pode ser armazenado em disco para posterior tratamento pelo programa RECROMAT.

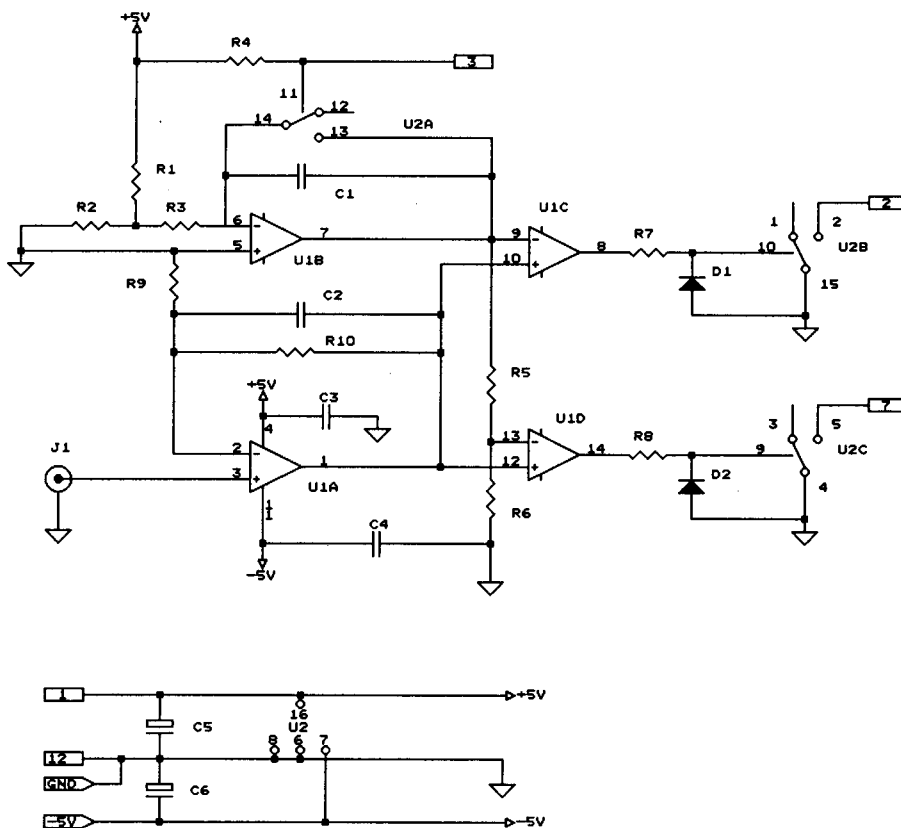


Figura 2. Diagrama eletrônico do conversor A/D. A identificação dos componentes está no apêndice 1.

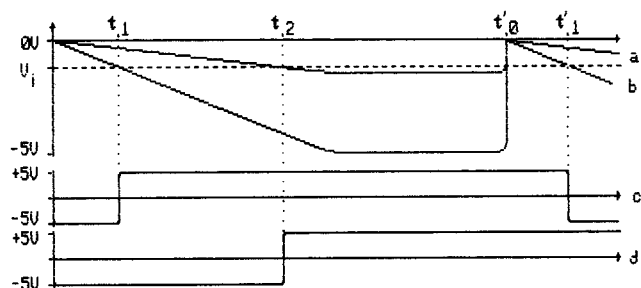


Figura 3. Diagrama dos principais sinais do conversor A/D. Os sinais a e b mostram as rampas de potencial presentes nas entradas inversoras dos comparadores UID e UIC, respectivamente, e o potencial V_i nas entradas não inversoras. Os resultados das comparações são apresentados pelos sinais c e d. A relação entre os tempos de pulso t_1 e t_2 é igual a relação entre as inclinações das rampas. Observe que à medida em que V_i torna-se mais negativo, os tempos de pulso aumentam na mesma proporção. O sinal do integrador (rampa) decresce até potencial próximo ao de alimentação (-5V), permanecendo estável neste valor até que ocorra um novo disparo em t'_0 . O sinal a não está em escala, pois foi multiplicado por um fator de 3 para melhor visualização.

Este condensa, através de uma reta de calibração, as duas escalas em uma. A figura 5a apresenta o cromatograma de uma amostra de álcool combustível. Em 5b, os picos identificados automaticamente pela primeira derivada são mostrados. A área do pico é calculada em relação a linha base. O primeiro pico é atribuído ao ar injetado com a amostra, seguido do pico do metanol e etanol que, para o equipamento e condições empregadas, não apresenta boa separação.

O programa permite ampliar o cromatograma (figura 6), onde se observa a presença de outras substâncias com tempo de retenção menor que o do metanol - provavelmente hidrocarbonetos da gasolina - e o pico de água com uma longa cauda. A figura 6b mostra que o procedimento para localização de picos é razoável para picos estreitos, ainda que sobrepostos, mas pouco eficiente para picos com longa cauda. A figura 6c, que é a continuação do cromatograma de 6b, mostra que o procedimento também não detecta picos suaves na cauda do pico de água.

Para melhorar o desempenho do procedimento de detecção de picos, é possível utilizar filtros digitais - como média móvel³ ou Savitzky-Golay⁴ - com parâmetros que podem ser alterados pelo usuário. A figura 7a mostra o sinal original, onde se observa que a linha base possui ruído considerável. A principal origem é a interferência da rede elétrica sobre o detector de condutividade térmica. Em 7b, c e d são mostradas etapas

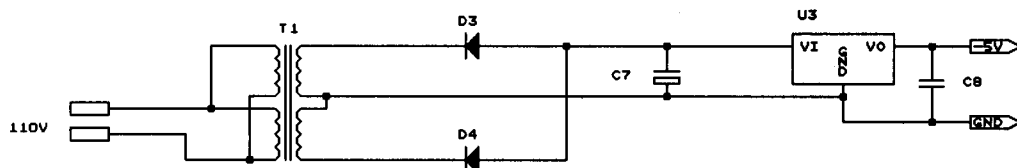


Figura 4. Diagrama eletrônico da fonte de alimentação de -5V. A identificação dos componentes está no apêndice 1.

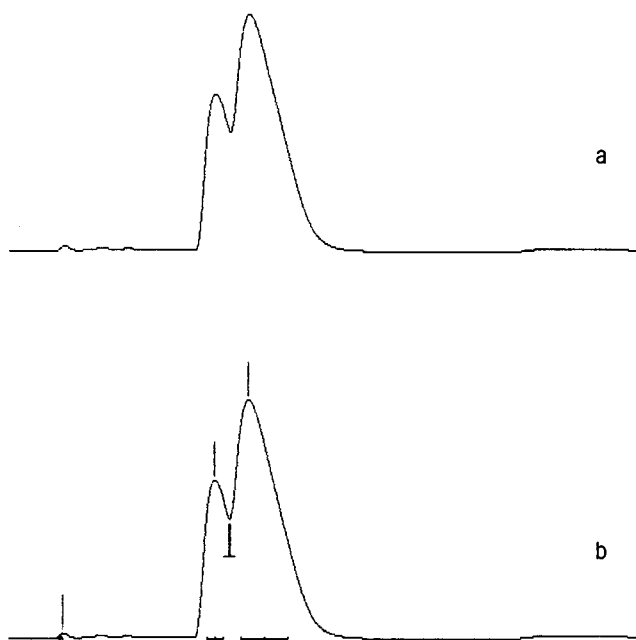


Figura 5. O programa RECROMAT mostra em a parte do cromatograma da amostra de álcool combustível. Na figura b, os principais picos foram detectados. O traço vertical superior indica o tempo de retenção, os traços inferiores indicam o início e o fim do pico e a barra horizontal mostra a média (centróide) e o desvio padrão da curva. Da esquerda para a direita, os picos são atribuídos a: ar, metanol e etanol.

sucessivas de filtragem por média móvel com janela de 9 pontos. Aplicando-se várias vezes o procedimento, é possível observar que o ruído é bastante atenuado. Porém, quando a flutuação atinge valores próximos da resolução da medida, a filtragem do ruído torna-se ineficiente, ao passo que continua deformando o sinal cromatográfico. Assim, é importante que o usuário tenha prática na utilização deste tipo de procedimento, pois seu uso em excesso altera o tempo de retenção e a área do pico, além de diminuir a resolução cromatográfica.

DISCUSSÃO

O circuito do conversor A/D tenta aproveitar o máximo da capacidade da porta do joystick e dos componentes da interface. Todos os amplificadores operacionais - integrador, comparadores e amplificador de entrada - estão em um único circuito integrado TL084 e as chaves CMOS, em um CD4053. Estes componentes, assim como os demais, são de fácil aquisição e o conjunto, incluindo a fonte de -5V, custa aproximadamente US\$ 8,00. A este valor devem ser somados os custos com a montagem (placa de circuito impresso) e conectores necessários.

Modificando os resistores e o capacitor do integrador, é possível aumentar a resolução do conversor, porém, isto não implica em melhora de precisão. Esta é limitada principalmente pela deriva térmica dos componentes e pelo processo de contagem de tempo. Assim, é necessário substituir o conjunto R1 e R2 por uma tensão de referência de precisão, os amplificadores por outros com melhores características e implementar um cronômetro digital de precisão. Isto, porém, vai contra a filosofia da simplicidade e baixo custo adotada.

Temos trabalhado no desenvolvimento de software e hardware para instrumentação, desenvolvendo inclusive outros modelos de conversor analógico/digital⁵. Porém, até o momento, este é o mais simples e de menor custo.

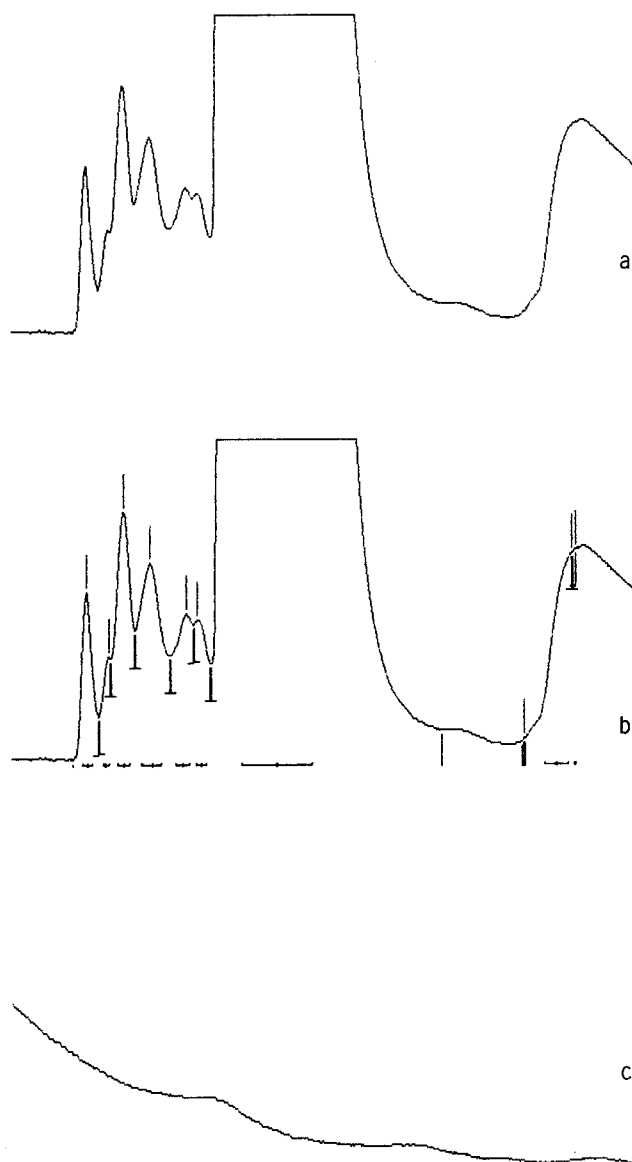


Figura 6. O programa permite ampliar um cromatograma, tornando possível observar a existência de vários picos entre o do ar e do metanol, além do pico da água à direita. A figura b mostra que o algoritmo de detecção é satisfatório para picos estreitos, mas tem problemas com picos largos e de cauda longa. O pico de água foi erroneamente detectado e os outros presentes na cauda (figura c) foram ignorados.

É importante notar que a mesma interface pode ser utilizada para uma grande variedade de técnicas, alterando, se necessário, o amplificador de entrada. Entre outras, pode-se destacar: análise por injeção em fluxo, titulações potenciométricas, espectroscopia IV, UV e visível.

As listagens completas dos programas de aquisição e tratamento de cromatogramas podem ser obtidas junto ao autor.

CONCLUSÃO

Tanto o circuito como os programas apresentaram desempenho bastante satisfatório e se prestam muito bem ao objetivo pretendido. Com este experimento é possível demonstrar alguns conceitos básicos sobre o interfaceamento de instru-

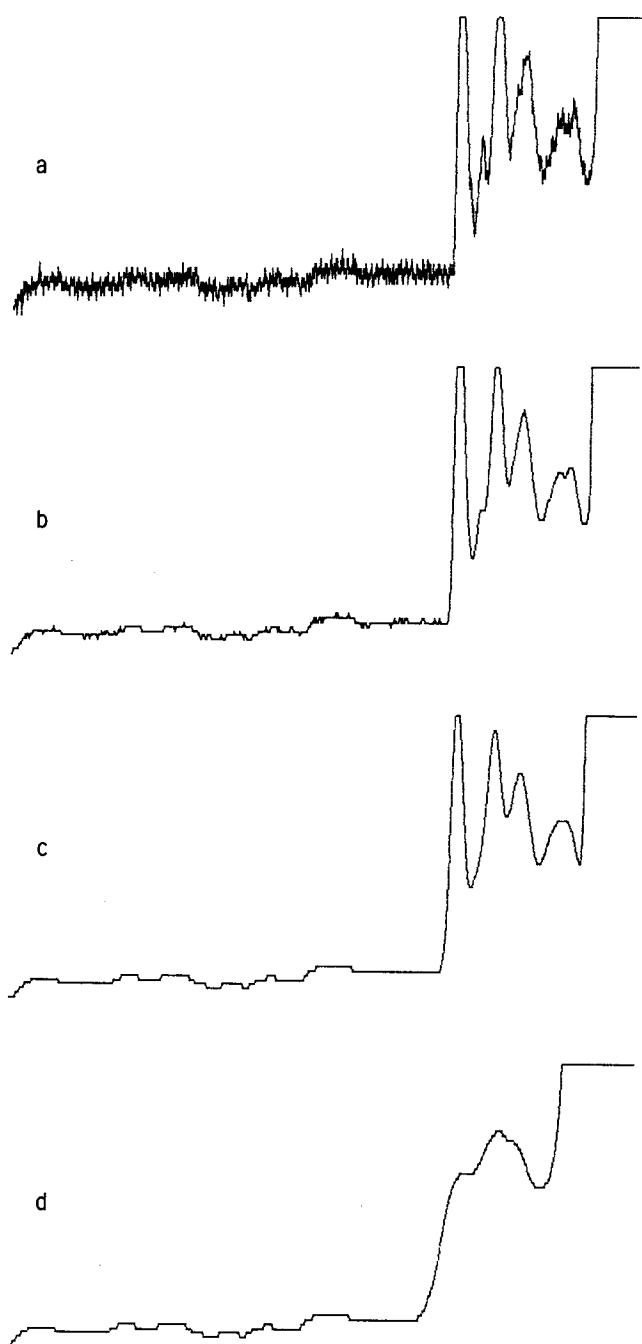


Figura 7. O sinal original a foi submetido sucessivamente a filtragem por média móvel com janela de 9 pontos; b - após a primeira etapa, o ruído da linha base é bastante atenuado, ocorrendo pouca deformação nos picos cromatográficos; c - após 3 etapas, a linha base atinge o limite da filtragem e os picos são consideravelmente deformados; d - após 30 etapas, observa-se que a linha base não se altera, enquanto os picos cromatográficos sofrem drástica deformação.

mentos analíticos a microcomputadores, além de outros mais avançados tais como: filtros digitais, localização de picos por derivadas e representação gráfica de vetores de dados.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos Professores Doutores Ivano G. R. Gutz e Paulo Celso Isolani (IQ-USP) pelo apoio.

Apêndice 1 - Lista dos componentes (figuras 2 e 7)

Resistores:

R1 - 10,5k Ω 1%	R6 - 10,0k Ω 1%
R2 - 680 Ω 1%	R7 e R8 - 1k Ω 5%
R3 - 300k Ω 1%	R9 - 1,00k Ω 1%
R4 - 10k Ω 5%	R10 - 402k Ω 1%
R5 - 91,0k Ω 1%	

Capacitores:

C1 - 1,6nF styroflex
C2, C3, C4 e C8 - 100nF cerâmico
C5 e C6 - 4,7 μ F 16V tântalo
C7 - 470 μ F 25V eletrolítico

Diodos:

D1 e D2 - 1N914
D3 e D4 - 1N4005

Circuitos Integrados:

U1 - TL084
U2 - CD4053
U3 - 7905

Transformador:

T1 - 110/220V, 9 + 9V 200mA

Apêndice 2 - Listagem da subrotina do conversor A/D

```

const
  fs = 450; {Fundo de escala}
Procedure ADC (var v1, v10; Integer);
var
  i : Integer;
  v : Array [1..fs] of Byte;
  a, b : LongInt;
Begin
  Port[$201] := 0; {Limpa o integrador}
  For i := 1 to fs do v[i] := Port[$201]; {Le os comparadores}
  {As variáveis a e b contam o tempo ativo do bits xxabxxxx}
  a := 0;
  b := 0;
  For i := 1 to fs do
    begin
      Inc(a,(v[i] and 32));
      Inc(b,(v[i] and 16));
    end;
  v1 := fs - (a shr 5);
  v10 := fs - (b shr 4);
End;

```

REFERÊNCIAS

1. Malcolm-Lawes, D. J.; "Microcomputers and Laboratory Instrumentation", Plenum Press, New York (1988).
2. Lago, C. L. do; *Química Nova*, (1992), 15, 374.
3. Augusto, F.; "Desenvolvimento e Aplicação de Software para Cromatografia Gasosa", Dissertação de Mestrado, UNICAMP; Campinas (1990).
4. Savitzky, A.; Golay, M. J. E.; *Anal. Chem.* (1964), 36, 1627.
5. Lago, C. L. do; Kascheres, C.; *Lab. Microcomp.* (1992), 11, 105.

Publicação financiada pela FAPESP